

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-116519

(43) 公開日 平成7年(1995)5月9日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 23/89	Z A B A	8017-4G		
B 0 1 D 53/86	Z A B			
53/94				
			B 0 1 D 53/ 36	Z A B
				1 0 4 B
			審査請求 未請求 請求項の数 3	F D (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-285763

(22) 出願日 平成5年(1993)10月20日

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 辻 龍介

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 早川 美穂

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化材および排ガス浄化方法

(57) 【要約】

【目的】 パティキュレート、HC、およびNO_xが含まれる排ガスに対して有効に作用し、排ガス中のパティキュレート、HCを還元剤として作用させ、NO_xを還元することによりこれらの物質を高効率で除去できる排ガス浄化材および排ガス浄化方法を提供する。

【構成】 排ガス浄化材は、耐熱性多孔質フィルターまたは耐熱性多孔質ハニカム担体と、該フィルターまたはハニカム担体の表面に担持された化学式がA B_{1-x} C_x O₃で表されるペロブスカイト構造を有する触媒とからなり、排ガス浄化方法は、前記耐熱性多孔質フィルターまたは耐熱性多孔質ハニカム担体に担持した触媒によって、排ガス中に含まれるパティキュレートおよびHCを還元剤として作用させ、排ガス中のNO_xを還元することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 多孔質フィルターと、

該フィルターの表面に担持された化学式が $AB_{1-x}C_xO$ 、(Aはランタン、ストロンチウム、セリウム、バリウム、またはカルシウムのうちの少なくとも一種、Bはコバルト、鉄、ニッケル、クロム、マンガン、またはマグネシウムのうちの少なくとも一種、Cは白金またはパラジウムのうちの少なくとも一種、 $0.05 \leq x \leq 0.2$) で表されるペロブスカイト構造を有する触媒と、
 10 13号公報(A))。

【請求項2】 多孔質ハニカム担体と、

該ハニカム担体の表面に担持された化学式が $AB_{1-x}C_xO$ 、(Aはランタン、ストロンチウム、セリウム、バリウム、またはカルシウムのうちの少なくとも一種、Bはコバルト、鉄、ニッケル、クロム、マンガン、またはマグネシウムのうちの少なくとも一種、Cは白金またはパラジウムのうちの少なくとも一種、 $0.05 \leq x \leq 0.2$) で表されるペロブスカイト構造を有する触媒と、
 20 13号公報(A))。

【請求項3】 請求項1または請求項2記載の排ガス浄化材を用いて排ガスを浄化する方法であって、
 多孔質フィルターまたは多孔質ハニカム担体に担持した触媒によって、排ガス中に含まれる微粒子状物質および/または炭化水素を還元剤として作用させ、排ガス中の窒素酸化物を還元することを特徴とする排ガス浄化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ディーゼルエンジン等の内燃機関から排出される排ガス中に含まれる窒素酸化物(以下、 NO_x と称する)を還元除去できる排ガス浄化材、およびその排ガス浄化材を使用した排ガス浄化方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、地球環境保護の観点から大気の大気は重要なテーマの一つであり、広い技術分野にわたってこの問題に対して研究が進められている。とりわけ、大気中に含まれるオゾン、 NO_x 、浮遊粒子状物質は、人体や自然環境に対して有害であるために、発生源からの根絶が課題となっている。

【0003】 ディーゼルエンジン等から排出される NO_x 、炭化水素(HC)、および微粒子状物質(以下、パティキュレートと称する)についても上記観点からそれらの除去方法が種々検討されている。

【0004】 その一つは、耐熱性フィルターを用いて排ガスを濾過することによりパティキュレートを捕集し、フィルターの捕集能力が低下した時点でフィルターを加熱して捕集したパティキュレートを燃焼させ、フィルターを再生する方法である(例えば、特開昭61-464

13号公報(A))。

【0005】 また、排ガス中に、水素、アンモニア、低分子量炭化水素などの還元剤を添加して NO_x を積極的に還元浄化する方法も提案されている(特開平1-7930号公報(B))。

【0006】 一方、特開平4-363119号公報

(C)には、耐熱多孔性フィルター上に(a)アルカリ金属元素と、(b)Cu、Co、Mn、およびVの1種または2種以上と、(c)希土類元素とを担持した排ガス浄化材と、その排ガス浄化材を用いて主として排ガス中のパティキュレートと炭化水素を還元剤として作用させて NO_x を還元する技術が開示されている。この方法は、HC、パティキュレートが還元剤として作用し、 NO_x が同時に還元除去されるという優れた方法である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、前記(A)の方法では、パティキュレートは捕集されるが NO_x は排出されてしまうという問題点がある。さらに、フィルター再生時には捕集物が燃焼し、フィルター温度が急速に上昇するためにフィルターの寿命が短くなるという問題点も生じる。

【0008】 また、前記(B)の方法では、自動車などの移動しつつ排ガスを発生するものに対しては、還元剤を積載することには安全上の観点からさらに検討が必要とされ、また、パティキュレートが放出されてしまうという問題点がある。

【0009】 また、前記(C)の方法では、この排ガス浄化材に担持された触媒金属元素の作用では NO_x を吸収する吸着点が十分でないために十分な活性が得られず、さらに活性を上げるためには、この NO_x を吸収する吸着点を増やす必要がある。

【0010】 本発明は、前記従来技術の課題に対して成されたものであり、その目的は、 NO_x の吸着点が十分に存在し、 NO_x を高効率で浄化できる排ガス浄化材、および排ガス中のパティキュレート、HCを還元剤として作用させ、 NO_x を還元する排ガス浄化方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】

(第1発明) 本第1発明の排ガス浄化材は、多孔質フィルターと、該フィルターの表面に担持された化学式が $AB_{1-x}C_xO$ 、(Aはランタン(La)、ストロンチウム(Sr)、セリウム(Ce)、バリウム(Ba)、またはカルシウム(Ca)のうちの少なくとも一種、Bはコバルト(Co)、鉄(Fe)、ニッケル(Ni)、クロム(Cr)、マンガン(Mn)、またはマグネシウム(Mg)のうちの少なくとも一種、Cは白金(Pt)またはパラジウム(Pd)のうちの少なくとも一種、 $0.05 \leq x \leq 0.2$) で表されるペロブスカイト構造を有する触媒と、からなることを特徴とする。

【0012】(第2発明)本第2発明の排ガス浄化材は、多孔質ハニカム担体と、該ハニカム担体の表面に担持された化学式が $AB_{1-x}C_xO_3$ (Aはランタン(La)、ストロンチウム(Sr)、セリウム(Ce)、バリウム(Ba)、またはカルシウム(Ca)のうちの少なくとも一種、Bはコバルト(Co)、鉄(Fe)、ニッケル(Ni)、クロム(Cr)、マンガン(Mn)、またはマグネシウム(Mg)のうちの少なくとも一種、Cは白金(Pt)またはパラジウム(Pd)のうちの少なくとも一種、 $0.05 \leq x \leq 0.2$)で表されるペロブスカイト構造を有する触媒と、からなることを特徴とする。

【0013】(第3発明)また、本第3発明の排ガス浄化方法は、請求項1記載の多孔質フィルター、または請求項2記載の多孔質ハニカム担体に担持した触媒によって、排ガス中に含まれる微粒子状物質および/または炭化水素を還元剤として作用させ、排ガス中の窒素酸化物を還元することを特徴とする。ここで、微粒子状物質とは固体状の炭素微粒子や有機溶剤に可溶な高分子量炭化水素をいう。また、炭化水素とは主として気体状の炭化水素をいう。

【0014】

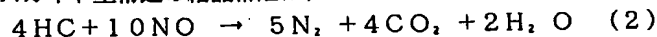
【作用】

(第1発明の作用)本第1発明の排ガス浄化材は、多孔質フィルターと、該フィルターの表面に担持された化学式が $AB_{1-x}C_xO_3$ で表されるペロブスカイト構造を有する触媒とから成る。ここで、AはLa、Sr、Ce、Ba、またはCaのうちの少なくとも一種、BはCo、Fe、Ni、Cr、Mn、またはMgのうちの少なくとも一種からなる。また、CはPtまたはPdのうちの少なくとも一種からなる。

【0015】ペロブスカイト構造とは、 ABO_3 で表される単純立方格子構造の結晶格子BサイトにC元素を組み入れ、 $AB_{1-x}C_xO_3$ としたものである。BとCは6個の酸素原子に囲まれ6配位をとる。Aは12個の酸素原子に囲まれ12配位をとる。理想的な単純立方格子は、BとCは6配位が保てるような原子価をもつと同時に、BとCのイオン半径は同程度のものである。BとCのイオン半径が異なる場合にはその程度に応じて結晶格子は歪んだ形になる。

【0016】Bに対してイオン半径の異なるCの量が増加、すなわちxの値が増すにつれて結晶形の歪みは大きくなる。xの値が0.2より大きくなると歪みが大きくなり、Cが結晶格子中に入らなくなる。また、0.05未満の場合にはCは結晶格子中に入らるが、Cの量が少ないため触媒活性が低下する。このため、xの範囲は $0.05 \leq x \leq 0.2$ とする。

【0017】このペロブスカイト型構造の結晶構造は、*



【0027】このように、バティキュレート、HCは、

*前記のように、構成元素のイオン半径や原子価の違いにより、結晶構造に適度な歪みと格子欠陥を有するため NO_x の吸着点が増大している。

【0018】さらに、本発明においては、化学式 $AB_{1-x}C_xO_3$ において、これらA、B、およびCで示される前記元素は、イオン半径や原子価の違いにより NO_x の吸着点が増大しているうえに該元素自体が NO_x の吸着性にも富むので、 NO_x の浄化活性を高めている。

【0019】また、化学式 $AB_{1-x}C_xO_3$ において、PtまたはPdは金属イオンとして結晶構造内に組み入れられている。このため、PtまたはPdは多孔質フィルター表面に凝集することなく均一に分散していると推定されるので、バティキュレート等に対して十分な活性が得られる。また、 NO_x の吸収量も増大する。

【0020】また、前記のようにPtまたはPdが活性化されているためバティキュレートの燃焼開始温度が下がり、フィルターの温度を従来より下げることができる。このために、排ガス中に存在する二酸化イオウガスの酸化が抑制され、硫酸(サルフェート)の発生も抑えることができる。

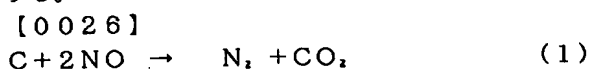
【0021】また、本第1発明においては担体がフィルターであるために、該フィルターにバティキュレート等が捕集でき、バティキュレートを効果的に除去できる。

【0022】(第2発明の作用)本第2発明の排ガス浄化材は、多孔質ハニカム担体と、該ハニカム担体の表面に担持された化学式が $AB_{1-x}C_xO_3$ で表されるペロブスカイト構造を有する触媒とから成る。ここで、AはLa、Sr、Ce、Ba、またはCaのうちの少なくとも一種、BはCo、Fe、Ni、Cr、Mn、またはMgのうちの少なくとも一種からなる。

【0023】本第2発明の作用は、第1発明の作用に加えて、担体がハニカム形状であるために、排ガス中にバティキュレートが含まれていてもこれらのバティキュレートがハニカム内部に過剰に蓄積されることがなく、このため圧力損失を低減できる。

【0024】(第3発明の作用)本第3発明の排ガス浄化方法は、請求項1記載の多孔質フィルター、または請求項2記載の多孔質ハニカム担体に担持した触媒によって、排ガス中に含まれるバティキュレートおよび/またはHCを還元剤として作用させ、排ガス中の窒素酸化物を還元浄化することを特徴とする。

【0025】バティキュレート、HCは、本第1発明または本第2発明の触媒によって、排出されたNOを主成分とする NO_x を、下記の反応式で示す反応により還元する。



50 NO_x を還元することにより自らは酸化されるので、非

常に効率よくバティキュレート、HC、および NO_x を除去することができる。

【0028】

【発明の効果】本第1発明および第2発明の排ガス浄化材によれば、 NO_x を吸着できるので効率よく NO_x を浄化できる。また、本第3発明の排ガス浄化方法によれば、排ガス中のバティキュレート、HCを還元剤として作用させて NO_x を還元することによりこれらの物質を高効率で除去することができる。さらに、PtまたはPdは担体表面に凝集することなく均一に分散しているため、バティキュレートおよびHCに対する活性が向上し、これらの物質の酸化温度が下がるために、従来よりも低温でフィルターの再生が可能である。再生温度が下がるために、フィルターの破損が起こり難くなり、このためフィルターの寿命が長くなる。また、フィルターの温度を従来より低温に保てるために排ガス中に存在する二酸化イオウガスの酸化が抑制され、このため硫酸（サルフェート）の発生も抑えることができる。

【0029】

【実施例】

（発明の具体例）多孔質フィルターとしては、耐熱衝撃性が高く、平均粒径が0.1～1 μm のバティキュレートを捕集するのに十分な細孔を有するものであれば限定しない。例えば、アルミナ、シリカ、ジルコニア、チタニア、シリカーアルミナ、アルミナ-ジルコニア、シリカージルコニア、シリカーチタニア、アルミナ-チタニア、ムライト、コーゼライトなどを使用することができる。

【0030】また、フィルターのタイプとしては、たとえば、ハニカム両端面の隣接する各孔を互い違いに閉塞させ、排ガスを隔壁のみから濾過するようにしたウォールフロータイプのものを使用することができる。

【0031】また、多孔質ハニカム担体としては、耐熱衝撃性の高いものを用いる。具体的には前記フィルター材料からなるセラミックスハニカムのほかに、ステンレス、鉄-クロム-アルミ合金からなるメタルハニカムなどを使用することができる。

【0032】化学式 $\text{AB}_{1-x}\text{C}_x\text{O}_3$ で表されるペロブスカイト型構造の触媒においては、触媒活性種である前記C元素（PtまたはPd）は、その90%以上が結晶格子中に存在していることが望ましい。これにより、C元素の大部分が結晶構成原子として高分散で分散するために、 NO_x の吸着や分解作用ならびにバティキュレートやHCの酸化作用が高められる。

【0033】次に、ペロブスカイト型構造を有する触媒を多孔質フィルターまたは多孔質ハニカム担体に担持するに際しては、触媒を高分散に担持させるために、分散媒としてポリビニルアルコール（PVA）等を使用するのがよい。また、分散剤や結合剤としてアルミナゾル、シリカゾル、ジルコニアゾルを使用してもよい。これら

分散剤や結合剤の量は、固形分比で3～15重量%がよく、触媒活性を低下させない必要最小限の量を使用する。

【0034】次に、ペロブスカイト型構造を有する触媒の製造方法について説明する。

【0035】この製造方法は、ペロブスカイト型構造の複合酸化物を構成する金属元素A、Bの塩とクエン酸とを溶解した水溶液を調製する第1工程と、該水溶液を乾燥して上記金属元素のクエン酸錯体を形成する第2の工程と、該クエン酸錯体を真空中または不活性ガス中350℃以上で加熱・仮焼成する第3の工程と、その後、酸化雰囲気中で焼成する第4の工程と、からなる。

【0036】第1工程における金属元素A、Bの塩としては、硝酸塩または酢酸塩がよい。これは、第3工程の仮焼成で金属元素以外の残存物を分解できるためである。たとえば硝酸塩の場合、塩素が残存して触媒活性や吸着活性等の特性に影響を与える。

【0037】これらの金属元素の塩は、上記化学式 $\text{AB}_{1-x}\text{C}_x\text{O}_3$ の組成となるような配合割合とする。

【0038】クエン酸の配合量としては、形成するペロブスカイト型構造の複合酸化物1モルに対して、2～2.4モルの範囲とするのがよい。該配合量が2モル未満では錯体形成が困難となる場合があり、2.4モルを越えると錯体形成には十分であるが、金属元素の均一な混合が困難となる場合がある。

【0039】金属元素の塩とクエン酸とを溶解した水溶液を調製する方法としては、たとえば、金属元素の塩をイオン交換水に溶解し、また、別のイオン交換水にクエン酸を溶解し、この両者を混合する方法がある。

【0040】第2工程における乾燥条件としては、クエン酸錯体が分解しない温度範囲で速やかに水分を除去する条件（たとえば、室温～150℃、2～12時間）が適する。

【0041】第3工程では、上記金属元素のクエン酸錯体を真空中または不活性ガス中350℃以上で加熱して仮焼成する。この仮焼成の雰囲気は、真空中または不活性ガス中とする。なお、真空中の方が不活性ガス中よりも上記分解が促進されるので好ましい。

【0042】前記加熱温度が350℃未満では、クエン酸および出発原料である金属元素の塩からの残存物（有機物、硝酸根等）が加熱分解できず残存してしまう。また、加熱温度は500℃を越えても差し支えないが、エネルギーの無駄や仮焼成用装置の損傷が生じるので好ましくない。

【0043】第4工程では、上記仮焼成体を焼成する。焼成方法としては限定はないが、酸化物を形成するため、大気中のような酸素が存在する酸化雰囲気とする。

【0044】また、焼成温度としては、700～950℃の範囲が好ましい。700℃未満の温度においては、

ペロブスカイト型構造の結晶が成長しにくい。また、9

50℃を越える温度では、結晶成長が進みすぎるため、適度な格子欠陥を有して格子内に存在していた貴金属が結晶格子外へ出てしまったり、比表面積が低下して活性が低下するおそれがある。

【0045】また、焼成時間は、1時間程度でも焼成体が得られるが、長時間ほど結晶化率の高い複合酸化物が得られるため、2～5時間が好ましい。

【0046】(実施例1)

【0047】(触媒の調製) 硝酸ランタン21.67g (0.05モル)をイオン交換水50mlに溶解した。10 また、酢酸コバルト11.56g (0.045モル)をイオン交換水50mlに溶解した。また、ジニトロジアンミン白金硝酸21.35g (0.005モル)をイオン交換水30mlに溶解した。また、クエン酸25.22g (0.12モル)をイオン交換水120mlに溶解した。これら4種類の水溶液を混合し、約250mlの混合溶液を作製した。

【0048】この混合溶液をエバポレータで減圧しながら80℃の湯浴中で約4時間かけて蒸発乾固させ、クエン酸錯体を作成した。このクエン酸錯体を真空ポンプで20 減圧(10⁻² torr以下)しながらマントルヒータにより80℃から400℃まで温度が急激に上昇しないようにゆっくり昇温した。なお、130℃付近から酢酸とクエン酸とが分解しはじめた。250～400℃で硝酸根が分解し黄色のガスが発生するので、この発生ガスがなくなることを確認してこの熱処理を完了した(約3時間)。これにより有機物および硝酸根を除去した仮焼成体を作成した。

【0049】この仮焼成体を粉末にした後、るつばに入れて空気雰囲気中で750℃の温度で3時間焼成した。これにより、LaCo_{0.9}, Pt_{0.1}O₃で示される組成の20 ペロブスカイト型構造複合酸化物を製造した。

【0050】また、上記と同様にして、LaFe_{0.9}, Pt_{0.1}O₃、LaMn_{0.9}, Pt_{0.1}O₃、La_{0.9}, Sr_{0.1}Cr_{0.9}, Pt_{0.1}O₃、Sr_{0.9}, Ba_{0.1}Co_{0.9}, Pd_{0.1}O₃で示される組成のペロブスカイト型構造複合酸化物も製造した。

【0051】(排ガス浄化材の作製) LaCo_{0.9}, Pt_{0.1}O₃で示される組成のペロブスカイト型構造複合酸化物100重量%、ジルコニアゾル20重量%、水75重量%を混合し、攪拌して本実施例の触媒を含む懸濁液を作成した。次に、押出し成形法により形成したコー30 ジェライトを主成分とする多数のセルで構成されるハニカム状多孔体からなるモノリス担体に前記触媒を含む懸濁液を含浸させた後、700℃で3時間これを焼成して触媒を担持した。

【0052】次に、アルミナ粉末50重量部、ジルコニアゾル15重量部、ポリビニルアルコール2重量部、水50重量部を混合攪拌し、ハニカム状多孔体からなるモノリス担体の両端面部のセル注入用材料を作成した。

【0053】次に、触媒を担持したハニカム状多孔体の両端に交互にセル注入用材料を各セル同量ずつ注入することにより、一つのセルに流入する排ガスがセル壁を通過して他のセルに移行した後排出されるよう、排ガス入口側および出口側閉塞部を形成した。これを空気雰囲気700℃で3時間焼成し、担体が多孔質フィルターからなる実施例1の排ガス浄化材を作製した(試料No. 1)。

【0054】次に、ペロブスカイト型構造複合酸化物をLaFe_{0.9}, Pt_{0.1}O₃、LaMn_{0.9}, Pt_{0.1}O₃、La_{0.9}, Sr_{0.1}Cr_{0.9}, Pt_{0.1}O₃、Sr_{0.9}, Ba_{0.1}Co_{0.9}, Pd_{0.1}O₃に変えたこと以外は前記実施例と同様の操作により、実施例1の排ガス浄化材を作製した(順に、試料No. 2, 3, 4, 5)。

【0055】(実施例2)

【0056】実施例1において、ハニカム状多孔体の両端にセル用注入剤を注入しないこと以外は実施例1と同様の操作により、化学式がLaCo_{0.9}, Pt_{0.1}O₃、LaCo_{0.9}, Pt_{0.1}O₃、LaFe_{0.9}, Pt_{0.1}O₃、LaMn_{0.9}, Pt_{0.1}O₃、La_{0.9}, Sr_{0.1}Cr_{0.9}, Pt_{0.1}O₃、Sr_{0.9}, Ba_{0.1}Co_{0.9}, Pd_{0.1}O₃で示されるペロブスカイト型構造複合酸化物を多孔質ハニカム担体に担持した実施例2の排ガス浄化材を作製した(順に、試料No. 8, 9, 10, 11, 12, 13)。

【0057】(比較例1の排ガス浄化材の作製) γ-アルミナ粉末100gをビーカーに入れ、これにイオン交換水300mlを加えて攪拌した。次に、この溶液に白金の含有量が4.47重量%のジニトロジアンミン白金硝酸溶液37.29gを加え攪拌し、懸濁液を作製した。この懸濁液を引き続き攪拌しつつ電気ヒータで加熱し、水分を蒸発させ、白金粒子をアルミナ粉末の表面に均一に分散担持させた。

【0058】次に、白金を担持したアルミナ粉末をるつばに移し、大気雰囲気中500℃で1時間加熱して残留する硝酸根を分解除去し、白金担持アルミナ触媒粉末を得た。該触媒粉末の白金含有量はγ-アルミナ粉末120gに対して白金2gであった。次に、この触媒を用いて実施例1と同様の触媒担持操作を行って、比較例1の排ガス浄化材を作製した(試料No. 6)。

【0059】(比較例2の排ガス浄化材の作製) 実施例1で用いた押出し成形法により形成したコージェライトを主成分とするハニカム状多孔体からなるモノリス担体に、触媒を担持しないこと以外は実施例1と同様の方法により、比較例2の排ガス浄化材を作製した(試料No. 7)。

【0060】(比較例3の排ガス浄化材の作製) 比較例1において担体を多孔質フィルターから多孔質ハニカム担体に変えたこと以外は比較例1と同様の操作により比較例3の排ガス浄化材を作製した(試料No. 14)。

【0061】(比較例4の排ガス浄化材の作製) 比較例2において担体を多孔質フィルターから多孔質ハニカム担体に変えたこと以外は比較例2と同様の操作により比較例3の排ガス浄化材を作製した(試料No. 15)。

【0062】(評価試験) 作製した前記排ガス浄化材の評価試験を行った。試験は、排気量2.45lの渦流式ディーゼルエンジンの排ガス管に排ガス浄化剤を配置し、排ガスを排ガス浄化材に導入して行った。また、配置した排ガス浄化材と排ガス浄化材の上流の排ガス管には電気ヒータを設け、加熱できるようにした。

【0063】排ガス浄化材の下流側の排ガス管には排ガス分析用のガス導入管を接続し、このガス導入管を自動車排ガス分析計へ接続して排ガスを導き、これにより排ガス中の NO_x (NO) 濃度およびHC濃度を測定した。測定値は、排ガス浄化材を設置せずに測定した場合の NO_x 濃度、HC濃度を基準として、 NO_x 浄化率、HC浄化率を算出した。

【0064】また、パティキュレートの測定は、排ガス浄化材の上流側と下流側で交互に一定時間パティキュレートをフィルター捕集し重量測定によりおこなった。

【0065】また、排ガス浄化材に捕集されたパティキュレートが着火燃焼し始める温度を圧力測定用センサで求め再生開始温度とした。

【0066】排ガス浄化材を設置しない場合、エンジン回転数1600rpmにおける排ガス中の NO_x 濃度は350ppmであった。また、HCの濃度は130ppmであった。また、パティキュレートは4.2g/hであった。

【0067】担体が多孔質フィルターからなる排ガス浄化材を使用した場合の再生開始温度と、この温度における NO_x 、HC、およびパティキュレートの浄化率を表1に示す。

【0068】

【表1】

10

20

30

40

試料No.	排ガス浄化材に担持した触媒の種類 (担体:耐熱性多孔質フィルター)	再生開始 温度(°C)	NO_x 浄化率 (%)	HC浄化率 (%)	パティキュレート 浄化率(%)
1	LaCo _{0.9} Pt _{0.1} O ₃ LaFe _{0.8} Pt _{0.2} O ₃ LaMn _{0.99} Pt _{0.01} O ₃ La _{0.8} Sr _{0.2} Cr _{0.85} Pt _{0.05} O ₃ Sr _{0.8} Ba _{0.1} Co _{0.85} Pd _{0.15} O ₃	360	45	93	81
2		355	50	99	80
3		380	55	89	82
4		375	30	88	80
5		385	25	86	81
6	Pt 担持触媒なし	590	60	89	80
7		625	0	4	0
	実施例				
	比較例				

【0069】担体が多孔質ハニカム担体からなる排ガス浄化材を使用した場合の入りガス温度と、この温度における NO_x 、HC、およびパティキュレートの浄化率を表2に示す。

【0070】

50 【表2】

	試料No.	排ガス浄化材に担持した触媒の種類 (担体：耐熱性多孔質ハニカム)	入りガス 温度(℃)	NO _x 浄化率 (%)	H ₂ C 浄化率 (%)	バディキュレート 浄化率(%)
実施例	8	LaCo _{0.8} Pt _{0.1} O ₃	419	26	89	49
	8	LaCo _{0.8} Pt _{0.1} O ₃	396	29	90	39
	8	LaCo _{0.8} Pt _{0.1} O ₃	322	11	91	13
	9	LaCo _{0.8} Pt _{0.05} O ₃	368	24	88	31
	10	LaFe _{0.8} Pt _{0.2} O ₃	404	16	89	51
	11	LaMn _{0.8} Pt _{0.2} O ₃	347	21	90	11
	12	La _{0.8} Sr _{0.2} Cr _{0.85} Pt _{0.05} O ₃	381	11	89	18
比較例	13	Sr _{0.8} Ba _{0.1} Co _{0.85} Pd _{0.15} O ₃	355	9	85	12
	14 15	Pt 担持触媒なし	384 395	4 0	89 3	0 0

11

(7)

特開平7-116519

12

【0071】表1、表2の結果より、本実施例の触媒は、比較例の触媒に比べて高いNO_xHC、およびバディキュレートの浄化率を有しており、優れた排ガスの浄化が行われたことがわかる。

10

20

30

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁸B 0 1 J 23/64
23/652
23/656

識別記号

Z A B

片内整理番号

8017-4G

F I

技術表示箇所

B 0 1 D 53/36 1 0 4 A
B 0 1 J 23/64 1 0 3 A
1 0 4 A

8017-4G

8017-4G

(72)発明者 杉浦 正治

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 植野 秀章

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動
車株式会社内

(72)発明者 水野 達司

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動
車株式会社内

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-116519

(43)Date of publication of application : 09.05.1995

(51)Int.Cl.

B01J 23/89
 B01D 53/86
 B01D 53/94
 B01J 23/64
 B01J 23/652
 B01J 23/658

(21)Application number : 05-285763

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC
TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 20.10.1993

(72)Inventor : TSUJI RYUSUKE
HAYAKAWA YOSHIO
SUGIURA MASAHIRO
UENO HIDEAKI
MIZUNO TATSUJI

(54) EXHAUST GAS PURIFYING MATERIAL AND PURIFYING METHOD OF EXHAUST GAS

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an exhaust gas purifying material having sufficient adsorption sites for NO_x and capable of efficiently purifying NO_x by forming the purifying material from a porous filter and a catalyst supported on the surface of the filter having a perovskite structure expressed by a specific formula.

CONSTITUTION: The exhaust gas purifying catalyst consists of the porous filter and the catalyst supported on the surface of the filter and having the perovskite structure, the chemical formula of which is expressed by the formula 1. In the formula, A is at least one kind of element selected from among lanthanum, strontium, cerium, barium or calcium, B is at least one kind of element selected from among cobalt, iron, nickel, chromium, manganese or magnesium, C is at least one kind element selected from between platinum and palladium and $0.05 \leq x \leq 0.2$. The perovskite structure is a structure expressed by the formula 1, which is made by incorporating C element in crystal lattice B site having simple cubic structure expressed by ABO₃.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.10.1998
 [Date of sending the examiner's decision of rejection] 10.04.2001
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
 [Date of final disposal for application]
 [Patent number]
 [Date of registration]
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

JAPANESE

[JP,07-116519,A]

CLAIMS DETAILED DESCRIPTION TECHNICAL FIELD PRIOR ART EFFECT OF THE INVENTION TECHNICAL PROBLEM MEANS
OPERATION EXAMPLE

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] the chemical formula supported by the front face of a porosity filter and this filter — AB1-X Cx O3 (A — a lanthanum —) Of strontium, a cerium, barium, or the calcium, at least A kind, B — the catalyst of cobalt, iron, nickel, chromium, manganese, or the magnesium for which a kind and C at least have the perovskite structure of platinum or the palladium expressed with a kind and $0.05 \leq x \leq 0.2$ at least — since — the emission-gas-purification material characterized by becoming.

[Claim 2] the chemical formula supported by the front face of porosity honeycomb support and this honeycomb support — AB1-X Cx O3 (A — a lanthanum —) Of strontium, a cerium, barium, or the calcium, at least A kind, B — the catalyst of cobalt, iron, nickel, chromium, manganese, or the magnesium for which a kind and C at least have the perovskite structure of platinum or the palladium expressed with a kind and $0.05 \leq x \leq 0.2$ at least — since — the emission-gas-purification material characterized by becoming.

[Claim 3] The emission-gas-purification approach characterized by being the approach of purifying exhaust gas using emission-gas-purification material according to claim 1 or 2, making the particle-like matter and/or hydrocarbon which are contained in exhaust gas act as a reducing agent according to the catalyst supported to a porosity filter or porosity honeycomb support, and returning the nitrogen oxides in exhaust gas.

[Translation done.]

NOTICES *

IPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the emission-gas-purification material which can carry out reduction removal of the nitrogen oxides (NOX is called hereafter) contained in the exhaust gas discharged by internal combustion engines, such as a diesel power plant, and the emission-gas-purification approach which used the emission-gas-purification material.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, maintenance of the viewpoint of earth environmental protection to atmospheric air is one of the important themes, and research is advanced to this problem over the large technical field. To the body or natural environment, since it is harmful, as for the ozone contained in atmospheric air, NOX, and a suspended particulate matter, the extermination from a generation source has especially been a technical problem.

[0003] Those removal approaches are variously examined from the above-mentioned viewpoint also about NOX discharged from a diesel power plant etc., a hydrocarbon (HC), and the particle-like matter (a particulate is called hereafter).

[0004] One of them is the approach of burning the particulate which heated and carried out uptake of the filter, when uptake of the particulate is carried out and the uptake capacity of a filter declines by filtering exhaust gas using a heat-resistant filter, and reproducing a filter (for example, JP,61-46413,A (A)).

[0005] Moreover, reducing agents, such as hydrogen, ammonia, and a low molecular-weight hydrocarbon, are added in exhaust gas, and it is NOX. The approach of carrying out reduction purification positively is also proposed (JP,1-7930,A (B)).

[0006] On the other hand, the particulate in exhaust gas and a hydrocarbon are made to act on JP,4-363119,A (C) mainly as a reducing agent using the emission-gas-purification material which supported (a) alkali metals, and one sort of Cu, Co, Mn, and V or two sorts or more and (b) (c) rare earth elements on the heat-resistant porosity filter, and its emission-gas-purification material, and it is NOX. The returning technique is indicated. HC and a particulate act as a reducing agent and this approach is NOX. It is the outstanding approach that reduction removal is carried out at coincidence.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, with the approach of the above (A), a particulate is NOX, although uptake is carried out. There is a trouble of being discharged. Furthermore, an uptake object burns at the time of filter playback, and since filter temperature rises quickly, the trouble that the life of a filter becomes short is also produced.

[0008] Moreover, by the approach of the above (B), to that an automobile etc. generates exhaust gas, moving, examination is further needed for loading a reducing agent from a viewpoint on insurance, and there is a trouble that a particulate will be emitted.

[0009] Moreover, by operation of the catalyst metallic element supported with the approach of the above (C) by this emission-gas-purification material, it is NOX. It is this NOX in order not to acquire sufficient activity since the adsorption site to absorb is not enough, but to raise activity further. It is necessary to increase the adsorption site to absorb.

[0010] Accomplishing this invention to the technical problem of said conventional technique, the purpose is NOX. An adsorption site fully exists and it is NOX. The particulate in the emission-gas-purification material which it is efficient and can be purified, and exhaust gas, and HC are made to act as a reducing agent, and it is NOX. It is in offering the returning emission-gas-purification approach.

[0011]

[Means for Solving the Problem]

(The 1st invention) the chemical formula with which the emission-gas-purification material of **** 1 invention was supported by the front face of a porosity filter and this filter — AB1-X Cx O3 (A — a lanthanum (La) —) Of strontium (Sr), a cerium (Ce), barium (Ba), or the calcium (calcium), at least A kind, B Cobalt (Co), iron (Fe), nickel (nickel), chromium (Cr), the catalyst of manganese (Mn) or the magnesium (Mg) for which a kind and C at least have the perovskite structure of platinum (Pt) or the palladium (Pd) expressed with a kind and $0.05 \leq x \leq 0.2$ at least — since — it is characterized by becoming.

[0012] The emission-gas-purification material of **** 2 invention Porosity honeycomb support, (The 2nd invention) the chemical formula supported by the front face of this honeycomb support — AB1-X Cx O3 (A — a lanthanum (La) —) Of strontium (Sr), a cerium (Ce), barium (Ba), or the calcium (calcium), at least A kind, B Cobalt (Co), iron (Fe), nickel (nickel), chromium (Cr), the catalyst of manganese (Mn) or the magnesium (Mg) for which a kind and C at least have the perovskite structure of platinum (Pt) or the palladium (Pd) expressed with a kind and $0.05 \leq x \leq 0.2$ at least — since — it is characterized by becoming.

[0013] (The 3rd invention) The emission-gas-purification approach of **** 3 invention is characterized by making the particle-like matter and/or hydrocarbon which are contained in exhaust gas act as a reducing agent, and returning the nitrogen oxides in exhaust gas according to the catalyst supported to a porosity filter according to claim 1 or porosity honeycomb support according to claim 2, again. Here, the particle-like matter says the meltable amount hydrocarbon of macromolecules to solid-state-like a carbon particle and an organic solvent. Moreover, a hydrocarbon mainly means a gas-like hydrocarbon.

[0014]

[Function]

(Operation of the 1st invention) For the emission-gas-purification material of **** 1 invention, the chemical formula supported by the front face of a porosity filter and this filter is $AB_1-X C_x O_3$. It consists of the catalyst which has the perovskite structure expressed. Here, inside [inside A is La, Sr, Ce, Ba, or calcium, a kind and B at least are Co, Fe, nickel, Cr, Mn, or Mg] consists of a kind at least. Moreover, inside [C is Pt or Pd] consists of a kind at least.

[0015] A perovskite structure is ABO_3 . C element is included in the crystal-lattice B site of the simple-cubic-lattice structure expressed, and it is $AB_1-X C_x O_3$. It carries out. B and C are surrounded by six oxygen atoms and take 6 coordination. A is surrounded by 12 oxygen atoms and takes 12 coordination. The ionic radius of B and C is comparable to coincidence suddenly also in the valence at which, as for B and C, an ideal simple cubic lattice can maintain 6 coordination. when the ionic radii of B and C differ, it is alike to that extent, it responds, and a crystal lattice becomes the perverted form.

[0016] The distortion of crystal form becomes large as the amount of an increment, i.e., the value of x, of C from which an ionic radius differs to B increases. When the value of x becomes larger than 0.2, distortion becomes large and C stops entering into a crystal lattice. Moreover, although C enters into a crystal lattice at the case of less than 0.05, since there are few amounts of C, catalytic activity falls. For this reason, the range of x is set to $0.05 \leq x \leq 0.2$.

[0017] Since the crystal structure of this perovskite type structure has a moderate distortion and a moderate lattice defect in the crystal structure by the difference in the ionic radius of a configuration element, or a valence as mentioned above, the adsorption site of NOx is increasing.

[0018] Furthermore, it sets to this invention and is chemical formula $AB_1-X C_x O_3$. Said element which sets and is shown by these [A, B, and C] is NOx by the difference in an ionic radius or a valence. The adsorption site is increasing and also this element itself is NOx. Since it is rich also in adsorbent, it is NOx. Purification activity is raised.

[0019] Moreover, chemical formula $AB_1-X C_x O_3$ It sets and Pt or Pd is incorporated into the crystal structure as a metal ion. For this reason, since it is presumed that Pt or Pd is distributed to homogeneity, without condensing on a porosity filter front face, sufficient activity is acquired to a particulate etc. Moreover, NOx An absorbed amount also increases.

[0020] Moreover, since Pt or Pd is activated as mentioned above, particulate combustion initiation temperature can fall, and the temperature of a filter can be lowered conventionally. For this reason, oxidation of the sulfur dioxide gas which exists in exhaust gas is controlled, and generating of a sulfuric acid (sulfate) can also be suppressed.

[0021] Moreover, since support is a filter in **** 1 invention, the uptake of the particulate etc. can be carried out to this filter, and a particulate can be removed effectively.

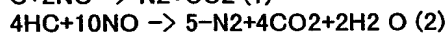
[0022] (Operation of the 2nd invention) For the emission-gas-purification material of **** 2 invention, the chemical formula supported by the front face of porosity honeycomb support and this honeycomb support is $AB_1-X C_x O_3$. It consists of the catalyst which has the perovskite structure expressed. Here, inside [inside A is La, Sr, Ce, Ba, or calcium, a kind and B at least are Co, Fe, nickel, Cr, Mn, or Mg] consists of a kind at least.

[0023] In addition to an operation of the 1st invention, since support is a honeycomb configuration, these particulates are not superfluously accumulated in the interior of a honeycomb, and, for this reason, an operation of **** 2 invention can reduce pressure loss, even if the particulate is contained in exhaust gas.

[0024] (Operation of the 3rd invention) The emission-gas-purification approach of **** 3 invention is characterized by making the particulate and/or HC which are contained in exhaust gas act as a reducing agent, and carrying out reduction purification of the nitrogen oxides in exhaust gas according to the catalyst supported to a porosity filter according to claim 1 or porosity honeycomb support according to claim 2.

[0025] A particulate and HC are NOx which uses discharged NO as a principal component according to the catalyst of **** 1 invention or **** 2 invention. It returns by the reaction shown by the following reaction formula.

[0026]



[0027] Thus, a particulate and HC are NOx. Since it oxidizes itself by returning, they are a particulate, and HC and NOx very efficiently. It is removable.

[0028]

[Effect of the Invention] According to the emission-gas-purification material of **** 1 invention and the 2nd invention, it is NOx. Since it can adsorb, it is NOx efficiently. It can purify. Moreover, according to the emission-gas-purification approach of **** 3 invention, the particulate in exhaust gas and HC are made to act as a reducing agent, and it is NOx. By returning, it is efficient and these matter can be removed. Furthermore, since the activity over a particulate and HC improves since it is distributing to homogeneity, without condensing to a carrier surface, and the oxidation temperature of these matter falls, playback of a filter is more possible for Pt or Pd than before at low temperature. Since regenerating temperature falls, breakage of a filter stops being able to happen easily and, for this reason, the life of a filter becomes long. Moreover, since the temperature of a filter can be conventionally maintained at low temperature, oxidation of the sulfur dioxide gas which exists in exhaust gas is controlled, and for this reason, generating of a sulfuric acid (sulfate) can also be suppressed.

[0029]

[Example]

(Example of invention) As a porosity filter, thermal shock resistance is high, and if it has sufficient pore to carry out uptake of the particulate whose mean diameter is 0.1-1 micrometer, it will not limit. For example, an alumina, silica, zirconia, titania, silica-alumina, and alumina-zirconia, a silica-zirconia, a silica-titania, an alumina-titania, a mullite, cordierite, etc. can be used.

[0030] Moreover, for example, each hole with which a honeycomb both-ends side adjoins is made to blockade alternately as a type of a filter, and the Wall flow type thing which filtered exhaust gas only from the septum can be used.

[0031] Moreover, as porosity honeycomb support, what has high thermal shock resistance is used. Besides the ceramic honeycomb

which specifically consists of said filter ingredient, the metal honeycomb which consists of stainless steel and an iron-chromium-aluminum containing alloy can be used.

[0032] Chemical formula $AB_1-X C_x O_3$ As for said C element (Pt or Pd) which is a catalytic activity kind, in the catalyst of the perovskite type structure expressed, it is desirable for the 90% or more to exist in a crystal lattice. Thereby, it is NOX in order for most 3 elements to distribute by high distribution as a crystal configuration atom. Adsorption, disintegration, and the oxidation of a particulate or HC are raised.

[0033] Next, in order to face supporting the catalyst which has perovskite type structure to a porosity filter or porosity honeycomb support and to make high distribution support a catalyst, it is good to use polyvinyl alcohol (PVA) etc. as a dispersion medium. Moreover, alumina sol, a silica sol, and a zirconia sol may be used as a dispersant or a binder. The amount of these dispersants or a binder has 3 - 15 good % of the weight at a solid content ratio, and the necessary minimum amount in which catalytic activity is not reduced is used for it.

[0034] Next, the manufacture approach of a catalyst of having perovskite type structure is explained.

[0035] the 1st process which prepares the water solution which dissolved the salt and the citric acid of the metallic elements A and B from which this manufacture approach constitutes the multiple oxide of perovskite type structure, the 2nd process which dry this water solution and form the citric-acid complex of the above-mentioned metallic element, the 3rd process which heat and calcinate [temporary] this citric-acid complex above 350 degrees C among a vacuum or inert gas, and the 4th process which calcinate in an oxidizing atmosphere after that — since — it becomes.

[0036] As a salt of the metallic elements A and B in the 1st process, a nitrate or acetate is good. This is because survival other than a metallic element can be decomposed by temporary baking of the 3rd process. For example, in the case of a nitrate, chlorine remains and properties, such as catalytic activity and adsorption activity, are affected.

[0037] The salt of these metallic elements is above-mentioned chemical formula $AB_1-X C_x O_3$. It considers as the blending ratio of coal which is composed.

[0038] It is good to consider as the range of 2-2.4 mols as loadings of a citric acid to one mol of multiple oxides of the perovskite type structure to form. Although it is enough for complexing if these loadings may become difficult [complexing] in less than two mols and 2.4 mols are exceeded, uniform mixing of a metallic element may become difficult.

[0039] As an approach of preparing the water solution which dissolved the salt and citric acid of a metallic element, the salt of a metallic element is dissolved in ion exchange water, and a citric acid is dissolved in another ion exchange water, for example, and there is the approach of mixing these both.

[0040] As desiccation conditions in the 2nd process, the conditions (for example, room temperature -150 degree C, 2 - 12 hours) which remove moisture promptly are suitable in the temperature requirement which a citric-acid complex does not decompose.

[0041] At the 3rd process, temporary baking of the citric-acid complex of the above-mentioned metallic element is heated and carried out above 350 degrees C among a vacuum or inert gas. The ambient atmosphere of this temporary baking is made into the inside of a vacuum or inert gas. In addition, among a vacuum, since the above-mentioned decomposition is promoted rather than the inside of inert gas, it is more desirable.

[0042] Survival (the organic substance, nitric-acid root, etc.) from the salt of the metallic element said whose heating temperature is a citric acid and a start raw material at less than 350 degrees C will not be able to be decomposed thermally, but it will remain. Moreover, even if heating temperature exceeds 500 degrees C, it does not interfere, but since the futility of energy and damage on the equipment for temporary baking arise, it is not desirable.

[0043] the 4th process — the above-mentioned temporary quenching — an adult is calcinated. As the baking approach, although there is no limitation, it is taken as the oxidizing atmosphere in which oxygen like [in atmospheric air] exists in order to form an oxide.

[0044] Moreover, as a burning temperature, the range of 700-950 degrees C is desirable. In the temperature of less than 700 degrees C, the crystal of perovskite type structure cannot grow easily. Moreover, at the temperature exceeding 950 degrees C, in order that crystal growth may progress too much, the noble metals which have a moderate lattice defect and existed in the grid come out of a crystal lattice, or there is a possibility that specific surface area may fall and activity may fall.

[0045] Moreover, although a baking object is acquired for at least about 1 hour, since the high multiple oxide of the rate of crystallization is obtained, 2 - 5 hours is as desirable [firing time] as long duration.

[0046] (Example 1)

[0047] (Preparation of a catalyst) 21.67g (0.05 mols) of lanthanum nitrates was dissolved in 50ml of ion exchange water. Moreover, 11.56g (0.045 mols) of cobaltous acetate was dissolved in 50ml of ion exchange water. Moreover, 21.35g (0.005 mols) of dinitrodiammine platinum nitric acids was dissolved in 30ml of ion exchange water. Moreover, 25.22g (0.12 mols) of citric acids was dissolved in 120ml of ion exchange water. These four kinds of water solutions were mixed, and about 250ml mixed solution was produced.

[0048] Evaporation to dryness was carried out over about 4 hours in the 80-degree C water bath, decompressing this mixed solution by the evaporator, and the citric-acid complex was created. Decompressing this citric-acid complex with a vacuum pump, (10 to 2 or less torrs) the temperature up was slowly carried out so that temperature might not rise rapidly from 80 degrees C to 400 degrees C by the heating mantle. In addition, an acetic acid and a citric acid began to decompose from near 130 degree C. Since the nitric-acid root decomposed at 250-400 degrees C and yellow gas occurred, it checked that this generating gas was exhausted and this heat treatment was completed (about 3 hours). The temporary baking object from which this removed the organic substance and a nitric-acid root was created.

[0049] After using this temporary baking object as powder, it put into the crucible and calcinated at the temperature of 750 degrees C by the air ambient atmosphere for 3 hours. Thereby, it is $LaCo_{0.9}Pt_{0.1}O_3$. The perovskite type structure multiple oxide of the presentation shown was manufactured.

[0050] moreover, the above — the same — carrying out — $LaFe_{0.8}Pt_{0.2}O_3$, $LaMn_{0.98}Pt_{0.02}O_3$, $La_{0.8}Sr_{0.2}Cr_{0.95}Pt_{0.05}O_3$, and $Sr_{0.9}Ba_{0.1}Co_{0.85}Pd_{0.15}O_3$ The perovskite type structure multiple oxide of the presentation shown was also manufactured.

[0051] (Production of emission-gas-purification material) $LaCo_{0.9}Pt_{0.1}O_3$ 100 % of the weight of perovskite type structure multiple

oxides of the presentation shown, 20 % of the weight of zirconia sols, and 75 % of the weight of water were mixed, and the suspension which stirs and includes the catalyst of this example was created. Next, after infiltrating the suspension which includes said catalyst in the monolith support which consists of a honeycomb-like porous body which consists of cells of a large number which use as a principal component cordierite formed by the extrusion-molding method, this was calcinated at 700 degrees C for 3 hours, and the catalyst was supported.

[0052] Next, mixed stirring of the alumina powder 50 weight section, the zirconia sol 15 weight section, the polyvinyl alcohol 2 weight section, and the water 50 weight section was carried out, and the charge of cell impregnation material of the both-ends surface part of the monolith support which consists of a honeycomb-like porous body was created.

[0053] Next, by pouring the charge of cell impregnation material into the both ends of the honeycomb-like porous body which supported the catalyst each cell takes doses every by turns, an exhaust gas entrance side and the outlet side lock out section were formed so that it might be discharged after the exhaust gas which flows into one cell passes a cell wall and shifts to other cells. This was calcinated at 700 degrees C of air ambient atmospheres for 3 hours, and the emission-gas-purification material of the example 1 which support becomes from a porosity filter was produced (sample No.1).

[0054] next, a perovskite type structure multiple oxide — $\text{LaFe}_{0.8}\text{Pt}_{0.2}\text{O}_3$, $\text{LaMn}_{0.98}\text{Pt}_{0.02}\text{O}_3$, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{O}_3$, and $\text{Sr}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Co}_{0.85}\text{Pd}_{0.15}\text{O}_3$ By the same actuation as said example, the emission-gas-purification material of an example 1 was produced except having changed (to order, it is sample No.2, and 3, 4 and 5).

[0055] (Example 2)

[0056] It is the same actuation as an example 1 except not pouring the infusion for cells into the both ends of a honeycomb-like porous body in an example 1, A chemical formula is $\text{LaCo}_{0.9}\text{Pt}_{0.1}\text{O}_3$ and $\text{LaCo}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{O}_3$, $\text{LaFe}_{0.8}\text{Pt}_{0.2}\text{O}_3$ and $\text{LaMn}_{0.98}\text{Pt}_{0.02}\text{O}_3$, The emission-gas-purification material of the example 2 which supported the perovskite type structure multiple oxide shown by $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{O}_3$ and $\text{Sr}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Co}_{0.85}\text{Pd}_{0.15}\text{O}_3$ to porosity honeycomb support was produced (in order). Sample No.8, 9, 10, 11, 12, 13.

[0057] (Production of the emission-gas-purification material of the example 1 of a comparison) 100g of gamma-alumina powder was put into the beaker, and 300ml of ion exchange water was added and stirred to this. Next, the content of platinum added and stirred 37.29g of dinitrodiammine platinum nitric-acid solutions which are 4.47 % of the weight in this solution, and suspension was produced. It heated by the electric heater, stirring this suspension succeedingly, moisture was evaporated, and homogeneity was made to carry out distributed support of the platinum particle on the front face of alumina powder.

[0058] Next, the alumina powder which supported platinum was moved to the crucible, decomposition removal of the nitric-acid root which heats for 1 hour and remains at 500 degrees C among an atmospheric-air ambient atmosphere was carried out, and platinum support alumina catalyst powder was obtained. The platinum content of this catalyst powder was 2g of platinum to 120g of gamma-alumina powder. Next, the same catalyst support actuation as an example 1 was performed using this catalyst, and the emission-gas-purification material of the example 1 of a comparison was produced (sample No.6).

[0059] (Production of the emission-gas-purification material of the example 2 of a comparison) The emission-gas-purification material of the example 2 of a comparison was produced by the same approach as an example 1 except not supporting a catalyst to the monolith support which consists of a honeycomb-like porous body which uses as a principal component cordierite formed by the extrusion-molding method used in the example 1 (sample No.7).

[0060] (Production of the emission-gas-purification material of the example 3 of a comparison) The emission-gas-purification material of the example 3 of a comparison was produced by the same actuation as the example 1 of a comparison except having changed support into porosity honeycomb support from the porosity filter in the example 1 of a comparison (sample No.14).

[0061] (Production of the emission-gas-purification material of the example 4 of a comparison) The emission-gas-purification material of the example 3 of a comparison was produced by the same actuation as the example 2 of a comparison except having changed support into porosity honeycomb support from the porosity filter in the example 2 of a comparison (sample No.15).

[0062] (Evaluation trial) The evaluation trial of said produced emission-gas-purification material was performed. The trial has arranged the exhaust gas depurator to the exhaust gas pipe of a vortex type diesel power plant with a displacement of 2.45l., and was performed by introducing exhaust gas into emission-gas-purification material. Moreover, an electric heater is prepared in the exhaust gas pipe of the upstream of the arranged emission-gas-purification material and emission-gas-purification material, and it enabled it to heat to it.

[0063] Gas installation tubing for exhaust gas analysis is connected to the exhaust gas pipe of the downstream of emission-gas-purification material, this gas installation tubing is connected to an automobile exhaust analyzer, exhaust gas is drawn, and, thereby, it is NOX in exhaust gas. (NO) concentration and HC concentration were measured. Measured value is NOX at the time of measuring emission-gas-purification material to installation ****. It is NOX on the basis of concentration and HC concentration. The rate of purification and the rate of HC purification were computed.

[0064] Moreover, particulate measurement carried out filter uptake of the fixed time amount particulate by turns by the upstream and the downstream of emission-gas-purification material, and the gravimetry performed it.

[0065] Moreover, the particulate by which uptake was carried out to emission-gas-purification material considered as playback initiation temperature in quest of the temperature which begins to carry out ignition combustion by the sensor for pressure surveies.

[0066] NOX in the exhaust gas in engine-speed 1600rpm when not installing emission-gas-purification material Concentration was 350 ppm. Moreover, the concentration of HC was 130 ppm. Moreover, the particulates were 4.2 g/h.

[0067] NOX in playback initiation temperature and this temperature, HC, and the particulate rate of purification at the time of using the emission-gas-purification material which support becomes from a porosity filter are shown in Table 1.

[0068]

[Table 1]

	試料 No.	排ガス浄化材に担持した触媒の種類 (担体：耐熱性多孔質フィルター)	再生開始 温度 (°C)	NO _x 浄化率 (%)	H C 浄化率 (%)	パーティクル 浄化率 (%)
実施例	1	LaCo _{0.9} Pt _{0.1} O ₃	360	45	93	81
	2	LaFe _{0.8} Pt _{0.2} O ₃	355	50	90	80
	3	LaMn _{0.98} Pt _{0.02} O ₃	380	35	89	82
	4	La _{0.8} Sr _{0.2} Cr _{0.95} Pt _{0.05} O ₃	375	30	88	80
	5	Sr _{0.9} Ba _{0.1} Co _{0.85} Pd _{0.15} O ₃	385	25	86	81
比較例	6	Pt	590	6	89	80
	7	担持触媒なし	625	0	4	0

[0069] NO_x in entering gas temperature and this temperature, HC, and the particulate rate of purification at the time of using the emission-gas-purification material which support becomes from porosity honeycomb support are shown in Table 2.

[0070]

[Table 2]

試料No.	排ガス浄化材に担持した触媒の種類 (担体：耐熱性多孔質ハニカム)	入りガス 温度 (°C)	NO _x 浄化率 (%)	H ₂ C 浄化率 (%)	パーティクル 浄化率 (%)
実施例					
8	LaCo _{0.9} Pt _{0.1} O ₃	419	26	89	49
8	LaCo _{0.9} Pt _{0.1} O ₃	396	29	90	39
8	LaCo _{0.9} Pt _{0.1} O ₃	322	11	91	13
9	LaCo _{0.95} Pt _{0.05} O ₃	368	24	88	31
10	LaFe _{0.8} Pt _{0.2} O ₃	404	16	89	51
11	LaMn _{0.98} Pt _{0.02} O ₃	347	21	90	11
12	La _{0.8} Sr _{0.2} Cr _{0.95} Pt _{0.05} O ₃	381	17	89	38
13	Sr _{0.9} Ba _{0.1} Co _{0.85} Pd _{0.15} O ₃	355	9	85	12
比較例					
14	Pt 担持触媒なし	384	4	89	0
15		395	0	3	0

[0071] The result of Table 1 and Table 2 shows that the catalyst of this example has high NO_xHC and a particulate rate of purification compared with the catalyst of the example of a comparison, and purification of outstanding exhaust gas was performed.

[Translation done.]